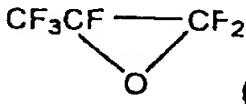


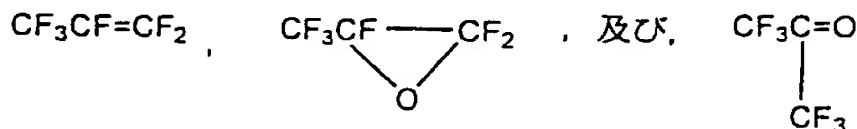


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>H01L 21/3065, 21/304, 21/205, 21/31,</b> <b>C23C 16/44, 16/50, C07C 19/08, 49/167,</b> <b>C07D 303/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/01899</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年1月15日(15.01.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/02369  <b>(22) 国際出願日</b> 1997年7月9日(09.07.97)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/180518                      1996年7月10日(10.07.96) <b>JP</b>  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 板野充司(ITANO, Mitsushi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title:    CLEANING GAS</b>  <b>(54) 発明の名称    クリーニングガス</b>  <b>(57) Abstract</b> A chamber cleaning gas for Si films, SiO <sub>2</sub> films, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> films or high-melting metal silicide films, which comprises at least one gas selected from the group consisting of those represented by formulae: (a), (b) and (c); and a process for cleaning a chamber. <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2</math> <b>(a)</b> </div> <div style="text-align: center;">  <b>(b)</b> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}</math> <b>(c)</b> </div> </div>		

(57) 要約

下記式



からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスからなるSi膜、SiO<sub>2</sub>膜、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜または高融点金属シリサイト膜用のチャンバクリーニングガスおよびチャンバクリーニング方法を提供する。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	JP	日本	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

## 明 細 書

## ク リ ー ニ ン グ ガ ス

技 術 分 野

5       本発明は、半導体製造用途に適したクリーニングガスに関する。

従来技術

$\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ （パーフルオロシクロブタン）、 $\text{SF}_6$ などのパーフルオロ化合物は、プラズマCVDのク  
10   リーニングガスとして半導体の生産工程で大量に使用されている。これらは大気中での寿命が長い安定な化合物であり、赤外線吸収度が高いため、地球温暖化係数が炭酸ガスに比べ、 $\text{CF}_4$ で6300倍、 $\text{C}_2\text{F}_6$ が12500倍、 $\text{C}_4\text{F}_8$ が9100倍、 $\text{SF}_6$ が24900倍  
15   と極めて大きく、地球温暖化係数の低い代替ガスの開発が緊急の課題となっている。

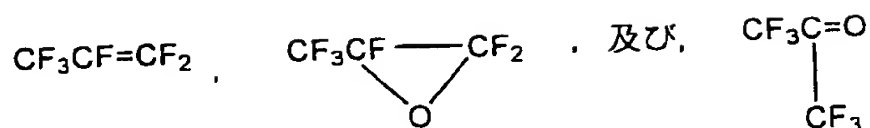
      本発明は、半導体の生産工程で使用されるプラズマCVDのクリーニングガスとして好適であり、かつ、地球温暖化作用の小さい代替ガスを提供することを目  
20   的とする。

発明の開示

      本発明は、以下のクリーニングガスおよびクリーニ

ング方法を提供するものである。

1. 下記式

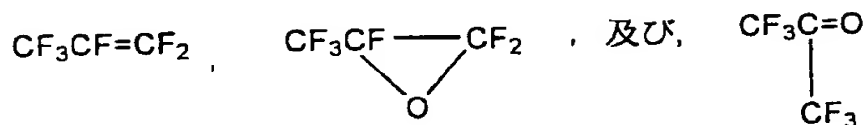


5

からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含むチャンバクリーニングガス。

2. 半導体集積回路製造装置のプラズマCVDチャンバを、下記式

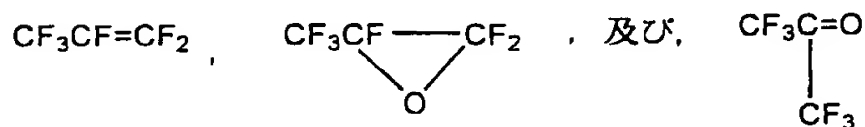
10



からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを用いることを特徴とするチャンバクリーニング方法。

15

チャンバクリーニングに用いられるガスとしては、



がいずれも用いられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。本発明のチャンバクリーニングガスはHe, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>などの単体ガスと併用してもよい。

20

チャンバの素材としては、ステンレス、A l 合金等の公知の材料が挙げられる。本発明のチャンバクリーニングガスは、チャンバに用いられるこれら材料にダメージを与えることなく、チャンバに付着した反応副生成物を迅速に除去することができる。

本発明のクリーニング方法により除去される反応副生成物としては、S i、ポリーS i、W、T i 及びそれらの酸化物、窒化物、炭化物が挙げられる。

チャンバのクリーニング条件としては、パーフルオロ化合物を用いた従来のクリーニング条件をそのまま用いることができる。

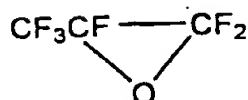
本発明の3種のチャンバクリーニングガスは、従来チャンバクリーニングガスとして用いられているC F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、S F<sub>6</sub>の代替品として十分実用的に使用できるレベルにある。しかも、本発明のチャンバクリーニングガスは、C F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、S F<sub>6</sub>に比較して地球温暖化係数が十分低い。

具体的には、本発明のC F<sub>3</sub>C F = C F<sub>2</sub>を公知のチャンバクリーニングの条件下(圧力 = 1 0 0 m T o r r ; 入力高周波電力 = 3 0 0 W ; ガス流量 = 5 0 c c / m i n ) に 3 0 分間使用すると、チャンバに付着した反応副生成物を十分かつ迅速に取り除くことができ、か

つ、チャンバにダメージを与えることはなく、十分実用的に使用できる。

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ に代えて

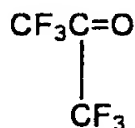
5



を使用しても、同様にチャンバに付着した反応副生成物を十分かつ迅速に取り除くことができ、かつ、チャンバにダメージを与えることはなく、実用上の支障なく使用することができる。

10

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ に代えて



15

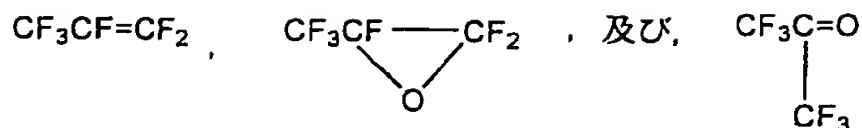
を使用した場合にも、同様にチャンバに付着した反応副生成物を十分かつ迅速に取り除くことができ、かつ、チャンバにダメージを与えることはなく、実用上の支障なく使用することができる。

20

本発明によれば、地球温暖化係数が炭酸ガスに比べ極めて高い $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ を用いることなく、良好なチャンバクリーニングを行うことができる。

## 請求の範囲

## 1. 下記式

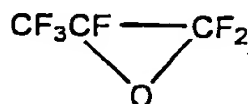


5

からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む  
チャンバクリーニングガス。

2.  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ を含む請求項1記載のチャン  
バクリーニングガス。

## 10 3. 下記式



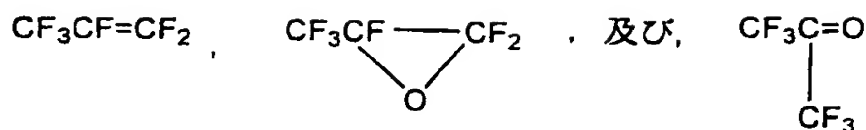
15 で表されるヘキサフルオロプロピレンオキシドを含む  
請求項1記載のチャンバクリーニングガス。

4.  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$ を含む請求項1記載のチャンバ  
クリーニングガス。

5. He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>からなる  
群から選ばれる少なくとも1種の単体ガスをさらに含  
20 む請求項1～4のいずれかに記載のチャンバクリー  
ニングガス。

6. 半導体集積回路製造装置のプラズマCVDチャ

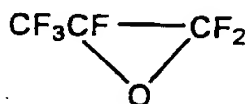
ンバを、下記式



5 からなる群から選ばれる少なくとも1種のチャンバク  
リーニングガスを用いて処理する工程を含むチャンバ  
クリーニング方法。

7. チャンバクリーニングガスが  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$   
である請求項6記載のチャンバクリーニング方法。

10 8. チャンバクリーニングガスが下記式



15 で表されるヘキサフルオロプロピレンオキシドである  
請求項6記載のチャンバクリーニング方法。

9. チャンバクリーニングガスが  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$  で  
ある請求項6記載のチャンバクリーニング方法。

10. チャンバクリーニングガスがさらに He,  
Ne, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> からなる群から選ばれ  
20 る少なくとも1種の単体ガスを含む請求項6～9のい  
ずれかに記載のチャンバクリーニングガス。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02369

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/3065, H01L21/304, 341, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44, C23C16/50, C07C19/08, C07C49/167, C07D303/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/3065, H01L21/304, 341, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44, C23C16/50, C07C19/08, C07C49/167, C07D303/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1960 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 08-291299, A (Central Glass Co., Ltd.), November 5, 1996 (05. 11. 96), Column 1, lines 18, 19; columns 7, 8 (Family: none)	1, 4-6, 9, 10
Y	JP, 60-77429, A (Asahi Glass Co., Ltd.), May 2, 1985 (02. 05. 85), Page 2, lower right column, line 15 to page 3, upper left column, line 14 & US, 4581101, A & EP, 140201, A	1 - 10
Y	JP, 55-149643, A (The Perkin Elmer Corp.), November 21, 1980 (21. 11. 80), Page 1, lower right column, line 1 & US, 4260649, A & GB, 2048786, B	1, 4-6, 9, 10
Y	JP, 04-346428, A (Sony Corp.), December 2, 1992 (02. 12. 92), Page 1, lower right column (Family: none)	1, 2, 5-7, 10
Y	JP, 06-163476, A (Sony Corp.),	1 - 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
October 7, 1997 (07. 10. 97)

 Date of mailing of the international search report  
October 21, 1997 (21. 10. 97)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

 Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02369

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	June 10, 1994 (10. 06. 94), Page 2, right column, lines 28 to 49 (Family: none)	
EA	JP, 09-137274, A (President of Nagoya University), May 27, 1997 (27. 05. 97), Page 8, right column, line 48 to page 9, left column, line 10 (Family: none)	1 - 10
EA	JP, 09-129612, A (Tokyo Electron Ltd.), May 16, 1997 (16. 05. 97), Page 2, left column & EP, 776032, A	1 - 10
EA	JP, 09-36091, A (Toshiba Corp.), February 7, 1997 (07. 02. 97), Page 2, left column, lines 2 to 28 & TW, 302509, A	1 - 10
A	JP, 04-56770, A (Hitachi Electronics Engineering Co., Ltd.), February 24, 1992 (24. 02. 92), Page 1, lower left column (Family: none)	1 - 10
A	JP, 05-267256, A (Siemens AG.), October 15, 1993 (15. 10. 93) & EP, 553469, A3	1 - 10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/3065, H01L21/304, 341, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44, C23C16/50, C07C19/08, C07C49/167, C07D303/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/3065, H01L21/304, 341, H01L21/205, H01L21/31, C23C16/44, C23C16/50, C07C19/08, C07C49/167, C07D303/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1960-1994

日本国公開実用新案公報 1971-1994

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP08-291299A (セントラル硝子株式会社), 5.11月.1996(05.11.96), 第1欄第18-19行, 第7, 8欄 (ファミリーなし)	1, 4-6, 9, 10
Y	JP60-77429A (旭硝子株式会社), 2.5月.1985(02.05.85), 第2頁右下欄第15行-第3頁左上欄第14行 & US4581101A & EP140201A	1-10
Y	JP55-149643A (ザ・パーキン・エルマー・コーポレーション), 21.11月.1980(21.11.80), 第1頁右下欄第1行 & US4260649A & GB2048786B	1, 4-6, 9, 10
Y	JP04-346428A (ソニー株式会社), 2.12月.1992(02.12.92), 第1頁右下欄 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10
Y	JP06-163476A (ソニー株式会社), 10.6月.1994(10.06.96), 第2頁右欄第28-49行 (ファミリーなし)	1-10
E A	JP09-137274A (名古屋大学長), 27.5月.1997(27.05.97), 第8頁右欄第48行-第9頁左欄第10行 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.97

国際調査報告の発送日

28.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4M

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	JP09-129612A (東京エレクトロン株式会社) , 16. 5月. 1997(16. 05. 97), 第2頁左欄 & EP776032A	1-10
E A	JP09-36091A (株式会社東芝) , 7. 2月. 1997(07. 02. 97), 第2頁左欄第2-28行 & & TW302509A	1-10
A	JP04-56770A (日立電子エンジニアリング株式会社) , 24. 2月. 1992(24. 02. 92), 第1頁 左下欄 (ファミリーなし)	1-10
A	JP05-267256A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) , 15. 10月. 1993(15. 10. 93), & EP553469A3	1-10